

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Preparation of detergent granules containing anionic surfactant - by adding mixture containing neutralised surfactant to spray dried compound containing alkyl benzene sulphonate and/or fatty alcohol sulphate

Patent Number : **EP-853117**

International patents classification : C11D-001/83 C11D-011/04 C11D-017/06

• **Abstract :**

EP-853117 A Production of laundry and detergent-active surfactant granulates comprises granulating a mixture containing anionic surfactant, which is prepared by partial to complete neutralisation of anionic surfactant(s) in their acid form with inorganic or organic neutralising medium in a mixer, in which the anionic surfactant mixture is added to a solid (or solid mixture) in the mixer. The solid is a spray-dried compound containing alkyl benzenesulphonate and/or fatty alcohol sulphate and optionally other solids normally used in laundry agents and detergents. The (partly) neutralised mixture containing anionic surfactant optionally at elevated temperature, is added to the solid (mixture) and granulation is regulated so that the total surfactant content of the dried granulate is > 40 wt.%. Also claimed are (i) a surfactant granulate with a bulk density > 700 g/l and (ii) laundry agents and detergents containing at least 50 wt.% surfactant granulate produced in this way.

ADVANTAGE - High bulk density and good solubility are required for granulates of this type. Granulates made by existing methods do not always meet these requirements. The present method gives readily soluble granulates with high bulk density and good primary and secondary washing power, especially against fats. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : EP-853117 A1 19980715 DW1998-32 C11D-011/04 Ger 12p * AP: 1997EP-0122476 19971219 DSR: AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

DE19700776 A1 19980716 DW1998-34 C11D-001/83 AP: 1997DE-1000776 19970113

Priority n° : 1997DE-1000776 19970113

Covered countries : 24

Publications count : 2

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BEAUJEAN H; BOECKER M; HOLDERBAUM T; SCHAMBIL F

• **Accession codes :**

Accession N° : 1998-364645 [32]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-112196

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W12A D11-A01B1 D11-A05 D11-D03 E10-A09A E10-A09B E10-C04 E10-E04G E10-E04K E10-G02G2

Derwent Classes : A97 D25 E19

• **Update codes :**

Basic update code :1998-32

Equiv. update code :1998-34

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 853 117 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.07.1998 Patentblatt 1998/29

(51) Int. Cl.⁶: C11D 11/04, C11D 17/06

(21) Anmeldenummer: 97122476.1

(22) Anmeldetag: 19.12.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

Benannte Erreichungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.01.1997 DE 19700776

(71) Anmelder:

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

- Beaujean, Hans-Josef, Dr.
41539 Dormagen (DE)
- Böcker, Monika, Dr.
42799 Leichlingen (DE)
- Schambli, Fred, Dr.
40789 Monheim (DE)
- Holderbaum, Thomas, Dr.
40789 Monheim (DE)

(54) **Granulares Waschmittel mit verbessertem Fettauswaschvermögen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate sowie aniontensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittel, die diese Granulate in Mengen von mehr als 50 Gew.-% ihres Gewichts enthalten. Das Verfahren zur Herstellung der wasch- und reinigungsaktiven Tensidgranulate durch Granulierung einer aniontensidhaltigen Mischung, die durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium in einem Mischer hergestellt wird, wobei in dem Mischer ein Feststoff oder eine Feststoffmischung vorgelegt und die aniontensidhaltige Mischung zu diesem Feststoff oder der Feststoffmischung zugegeben wird, setzt als Feststoff ein sprühtrocknetes, alkylbenzolsulfonat- und/oder fettalkoholsulfathaltiges Compound sowie gegebenenfalls weitere Feststoffe, die übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, ein und wird so eingestellt, daß der Gesamttensidgehalt, bezogen auf das entstehende getrocknete Granulat, über 40 Gew.-% beträgt.

EP 0 853 117 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate sowie solche Granulate enthaltende aniontensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die ein hohes Schüttgewicht, eine sehr gute Löslichkeit und ein sehr gutes Primär- und Sekundärwaschvermögen, insbesondere eine hohe Fettauswaschbarkeit, besitzen. Speziell betrifft die Erfindung Waschmittelzusammensetzungen mit hohem Schüttgewicht, die sich sowohl in der Einspülrinne handelsüblicher Waschmaschinen als auch beispielsweise im Handwaschbecken schnell und rückstandsfrei auflösen und dabei ohne Verklumpung oder Vergelung in kürzester Zeit eine Waschflotte bilden, die sich durch eine herausragende Reinigungswirkung auszeichnet.

Aus der europäischen Patentschrift EP-B-0 698 658 (Procter&Gamble) sind Waschmittelzusammensetzungen bekannt, die ein verbessertes Fett- und Ölauswaschvermögen besitzen. Diese Zusammensetzungen enthalten 1 bis 90 Gew.-% eines anionischen alkylbenzolsulfonatfreien Tensidsystems aus wenigstens 30 Gew.-% eines alkoxylierten Alkylsulfats mit einem durchschnittlichen Alkoxylierungsgrad von 0,1 bis 10, wobei definierte Gewichtsverhältnisse von mono-, di-, tri- und höher alkylierten Fettalkoholsulfaten vorliegen. Die Lehre der EP-B-0 698 659 (Procter&Gamble) erweitert dieses einzusetzende Tensidsystem auf den Einsatz von weniger als 40 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat (ABS). Auch die ABS-haltige Waschmittelzusammensetzung weist ein verbessertes Auswaschvermögen für Öl- und Fettansammlungen auf.

Die EP-A-0 506 108 (Unilever) beschreibt einen einstufigen Prozeß zur Herstellung einer granularen Waschmittelzusammensetzung, wobei 20 bis 45 Gew.-% einer Aniontensidsäure mit mindestens äquivalenten Mengen eines wasserlöslichen alkalischen anorganischen Materials neutralisiert und granuliert werden. Die Zugabe von Niotensiden und anderen Waschmittel-Inhaltsstoffen in den Mischgranulator wird ebenfalls offenbart.

Die internationale Patentanmeldung WO93/23520 (Henkel) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate durch Granulierung einer bis mindestens 20°C fließ- und pumpfähigen aniontensidhaltigen Mischung, die durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium in einem Mischer hergestellt wird, wobei in dem Mischer ein Feststoff oder eine Feststoffmischung vorgelegt und die aniontensidhaltige Mischung zu diesem Feststoff oder der Feststoffmischung zugegeben wird. In diesem Verfahren können zur Neutralisation sämtliche gängigen Neutralisationsmittel, unabhängig von ihrem Aggregatzustand eingesetzt werden.

Unabhängig vom Herstellungsverfahren ist es ein ständiges Bedürfnis, Waschmittelzusammensetzungen zu erhalten, die sich einerseits durch ein hohes Schüttgewicht, andererseits aber durch eine gute Löslichkeit auszeichnen. Die nach den vorstehend genannten Verfahren hergestellten Granulate, erfüllen diese Forderung nicht immer.

Es wurde nun gefunden, daß leichtlösliche Waschmittelgranulate mit hohem Schüttgewicht und guten Primär- und Sekundärwascheigenschaften erhalten werden, wenn man ein Alkylbenzolsulfonat (ABS)- und/oder Fettalkoholsulfat (FAS)-haltiges sprühgetrocknetes Compound mit einer Aniontensidsäure und der zur Neutralisation der Aniontensidsäure stöchiometrischen Menge eines Neutralisationsmittels sowie eventuellen Zusätzen granuliert, wobei dieses Granulat bei einem Mindesttensidgehalt von 40%, bezogen auf das Granulat, im durch Endabmischung entstehenden Waschmittelgranulat zu mindestens 50 Gew.-% enthalten ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate durch Granulierung einer aniontensidhaltigen Mischung, die durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium in einem Mischer hergestellt wird, wobei in dem Mischer ein Feststoff oder eine Feststoffmischung vorgelegt und die aniontensidhaltige Mischung zu diesem Feststoff oder der Feststoffmischung zugegeben wird, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) als Feststoff ein sprühgetrocknetes, alkylbenzolsulfonat- und/oder fettalkoholsulfathaltiges Compound sowie gegebenenfalls weitere Feststoffe, die übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, vorgelegt werden und
- b) die teilweise oder vollständig neutralisierte aniontensidhaltige Mischung, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, als Granulierflüssigkeit zu dem vorgelegten Feststoff oder der Feststoffmischung hinzugegeben wird und
- c) die Granulierung so eingestellt wird, daß der Gesamttensidgehalt, bezogen auf das entstehende getrocknete Granulat, über 40 Gew.-% beträgt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein sprühgetrocknetes alkylbenzolsulfonat (ABS)- und/oder fettalkoholsulfat (FAS)-haltiges Compound (Komponente a)) in einem Mischgranulator mit Buildern, weiteren optionalen Bestandteilen und einer Granulierflüssigkeit (Aniontensidsäure/Neutralisationsmittel/ Niotensid-Gemisch) granuliert. Das erhaltene Naßgranulat wird in einem Wirbelschichttrockner getrocknet und weist nach der Trocknung einen Gesamt-Tensidgehalt von über 40 Gew.-% auf (Kennzeichen b)). Nachfolgend kann das getrocknete Granulat mit weiteren Waschmittelbestandteilen zum

Fertigprodukt abgemischt werden.

Das sprühgetrocknete Compound a), das ABS und/oder FAS enthält, wird nach den gängigen Verfahren des Standes der Technik hergestellt. Hierbei kann sowohl Luft, als auch ein Inertgas wie Stickstoff oder aber überhitzter Wasserdampf als Heißgas-Trocknungsmedium dienen. Der Mischgranulator, in dem die Komponente a) mit dem ABS-Säure/Natronlauge/Niotensid-Gemisch umgesetzt wird, kann sowohl ein Hochintensitäts- als auch ein langsamlaufender Mischer sein. Beispiele für schnelllaufende Mischer sind der Lödige® CB 30 Recycler (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn), die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), der Eirich® -Mischer Typ R (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim) oder der Drais® K-TTP 80 (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Beispiele für langsamlaufende Mischgranulatoren sind der Drais® K-T 160 (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim) sowie der Lödige® KM 300 (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn). Letzterer, der oftmals als „Lödige Pflugschärmmischer“ bezeichnet wird, ist zur Durchführung dieser Verfahrensstufe besonders geeignet. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Mischer und Arbeitsbedingungen gewählt, die eine Einstellung der Granulierung auf die Erreichung von Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l gestatten.

Die Trocknung des so erhaltenen Naßgranulats kann in jedem handelsüblichen Trockner durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind dabei Wirbelschicht-trockner, deren Bodenplatten Durchmesser von mindestens 0,4 Metern besitzen. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m, besitzen. Als Bodenplatte wird vorzugsweise eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Firma Hein&Lehmann) eingesetzt. Vorzugsweise wird bei Wirbelluftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,5 und 5,5 m/s gearbeitet. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhafterweise über eine Größensklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegenggeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht ausgetragen werden. Zusätzlich zur Trocknung kann das Granulat in der Wirbelschicht auch mit tensidhaltigen oder tensidfreien Lösungen besprüht werden, wobei die Flüssigkeit verdampft und die gelösten Stoffe auf das Korn aufgebracht werden. Hierbei darf allerdings der Tensidgehalt der aus der Wirbelschicht ausgetragenen Granulate nicht unter 40 Gew.-% sinken. Das auf diese Weise erhaltene hochtensidhaltige Granulat kann mit weiteren Waschmittelbestandteilen zum fertigen Produkt abgemischt werden.

Als Granulierflüssigkeit wird eine teilweise bis vollständig neutralisierte Aniontensidsäure verwendet, die zusätzlich optionale Bestandteile wie Niotenside oder andere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten kann. Als Aniontensidsäure, die mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium umgesetzt wird, eignen sich bevorzugt Alkylbenzolsulfonsäuren. Dieses als Säure oder optional in Form eines Alkalisalzes eingesetzte Alkylbenzolsulfonat weist eine Alkylkettenlänge von 8 bis 14 C-Atomen auf, wobei C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate bevorzugt sind. Eine herausragende Stellung unter den Alkylbenzolsulfonaten hat das Dodecylbenzolsulfonat, da es nicht nur über ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften verfügt, sondern auch eine hohe Umweltverträglichkeit besitzt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Granulierflüssigkeit eine Alkylbenzolsulfonsäure/Natronlauge/Niotensid-Mischung eingesetzt, und mindestens 30 Gew.-% des Gesamt-Alkylbenzolsulfonats des Mittels durch diese aniontensidhaltige Mischung in das Verfahren eingetragen.

Als basisch wirkendes, anorganisches oder organisches Neutralisationsmittel kommen sowohl Feststoffe als auch Flüssigkeiten in Betracht. Bevorzugt wird Natronlauge in Konzentrationen zwischen 30 und 50 Gew.-% NaOH, bezogen auf die Lauge, eingesetzt. Aber auch feste Alkalihydroxide, Alkalicarbonate und andere basische Salze sind allein oder in Mischungen miteinander einsetzbar. Als weitere Neutralisationsmittel, die für sich allein oder in Mischung mit den genannten eingesetzt werden können, seien hier beispielsweise Amine und Alkoholamine genannt.

Die teilweise bis vollständig neutralisierte aniontensidhaltige Mischung kann bei Raumtemperatur fest oder flüssig bis pastös sein. Bei hohen Viskositäten kann das Einbringen in das Verfahren bei erhöhter Temperatur erfolgen, um so eine fließfähige „Granulierflüssigkeit“ zur Verfügung zu haben.

Die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung enthält ein sprühgetrocknetes, alkylbenzolsulfonat- und/oder fettalkoholsulfathaltiges Compound. Dieses wird vorzugsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das entstehende Granulat, eingesetzt. Neben diesem zwingend einzusetzenden sprühgetrockneten Compound kann die Feststoffmischung weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, beispielsweise weitere Tenside, Buildersubstanzen, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Parfüme usw. enthalten. Die Mengen, in denen solche Stoffe eingesetzt werden, variieren in weiten Grenzen und richten sich nach dem Bestimmungszweck des herzustellenden Tensidgranulats.

Neben den Alkylbenzolsulfonaten können sowohl in der aniontensidhaltigen Granulierflüssigkeit als auch in der Feststoffmischung weitere anionische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt werden, wobei die

optional eingesetzten Niotenside vorzugsweise mit der Aniontensidsäure/Neutralisationsmittel-Mischung im Granulationsschritt verarbeitet werden.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂₋₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀₋₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆₋₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vor-

zugsweise C₁₂₋₁₈-Fettalkylsulfate bzw. Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂₋₁₈-Fettalkylsulfaten mit C₁₆₋₁₈-Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂₋₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆₋₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocendol® (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Weiterhin sind 2,3-Alkylsulfate, die beispielsweise durch Anlagerung von Schwefelsäure an α -Olefin hergestellt werden können, geeignet.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂₋₂₄-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Außer anionischen Tensiden können in den Waschmittelzusammensetzungen auch nichtionische, kationische, zwitterionische oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die vorzugsweise zusammen mit der Aniontensidsäure/Neutralisationsmittel-Mischung im Granulationsschritt in das Verfahren eingebracht werden.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologerverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen

nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

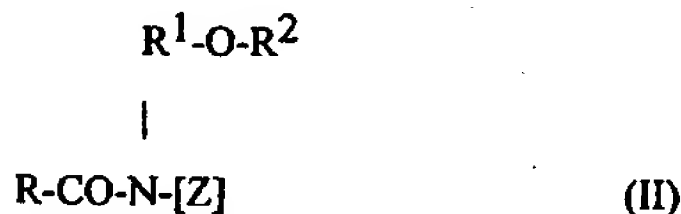
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I).



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II).



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phe-

nylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Neben den tensidischen Komponenten können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Tensidgranulate auch Buildersubstanzen und weitere Inhaltsstoffe von Waschmitteln wie zum Beispiel Bleichmittel enthalten. Diese Stoffe werden vorzugsweise über die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung in die Tensidgranulate eingearbeitet.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Peroxy-Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird. Die Herstellung von Tensidgranulaten, die als alleiniges Bleichmittel Natriumpercarbonat enthalten, ist dabei bevorzugt. Die eingesetzten Bleichmittel können vorteilhafterweise mit einem Hüllmaterial beschichtet sein, wobei sämtliche gängigen Hüllmaterialien und Beschichtungsverfahren angewendet werden können.

Um, beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Dia-

cetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukuronil (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n-bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Persäure-Bleichmittelvorläufer sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen oberhalb 0,5 Gew.-%, besonders von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf das entstehende Granulat, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetalverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer-

und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das entstehende Tensidgranulat, eingesetzt.

Als Builder können neben Silikaten auch andere Builder- und Cobuildersubstanzen in den Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere Zeolithe, Citrate und polymere Polycarboxylate. Diese nachfolgend näher beschriebenen Gerüststoffsubstanzen werden vorzugsweise in Mengen oberhalb von 15 Gew.-%, bezogen auf das entstehende Tensidgranulat, als Bestandteil der Feststoffmischung eingesetzt.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeu-

gungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12} - C_{14} -Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Triphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure,

Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säurekomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiarnidissuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathalti-

gen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Bevorzugte Einsatzmengen der Polycarboxylate, die über die im Mischer vorgelegte Feststoffmischung in das Verfahren eingebracht werden, liegen oberhalb von 1 Gew.-%, bezogen auf das entstehende Tensidgranulat.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 196 00 018.1.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze

oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung P 195 40 086.0 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01222 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder durch deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei möglich, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Schaumminhibitoren, Salze der Citronensäure, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

Die wasch- und reinigungsaktiven Tensidgranulate, die durch das Verfahren hergestellt werden, enthalten mindestens 40 Gew.-% Tensid(e), vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% Peroxy-Bleichmittel, sowie bevorzugt ober-

halb 15 Gew.-% einer oder mehrerer Buildersubstanzen. Das Schüttgewicht der Granulate liegt in bekannter Weise in Abhängigkeit des eingesetzten Mischer und Granulators und der Betriebsbedingungen des Mischers und Granulators im allgemeinen zwischen 600 und 1300 g/l; vorzugsweise zwischen 700 und 1100 g/l, wobei Werte oberhalb von 700 g/l besonders bevorzugt sind.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Tensidgranulat eignet sich wegen seiner hervorragenden Löslichkeit und seiner hohen Fettauswaschbarkeit sehr gut zur Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel. Es ist hierbei bevorzugt, daß die durch Abmischung gewonnenen Wasch- und Reinigungsmittel das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Tensidgranulat in Mengen von mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Beispiel

i) Durch Sprühtrocknung wurde ein feinteiliges Pulver folgender Zusammensetzung hergestellt (Angaben in Gew.-%):

Seife	3,42
Na-C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	19,17
Na-C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	4,59
C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkohol 3 bis 7 EO	0,81
Natriumcarbonat	4,55
Zeolith A	29,86
Wasserglas (1:3,3)	8,00
Sokalan CP5®	16,16
opt. Aufheller	0,95
Phosphonat	2,30
Wasser	8,88
Salze	1,31

ii) Dieses Pulver wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Löffel Pflugscharmischer mit folgenden weiteren Bestandteilen eindosiert und granuliert (Angaben in kg/h):

C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkohol 3 bis 7 EO	412
C ₉₋₁₂ -Alkylbenzolsulfonsäure	584
Natronlauge, 50%	158
C ₈₋₁₈ -Fettalkoholsulfat, 92%	2122
Pulver aus i)	4134
Zeolith A	2348

Es entstand ein Naßgranulat, das nach Trocknung in einem Wirbelschichttrockner (Wasserverlust: ca. 1% des Eigengewichts) einen Gesamt-Tensidgehalt von 41,31 Gew.-% und ein Schüttgewicht von 708 g/l aufwies.

iii) Das nach ii) erhaltene Granulat wurde mit weite-

ren üblichen Waschmittelkomponenten abgemischt. Im entstehenden Fertigprodukt sind 52,32 Gew.-% des Granulats aus ii) sowie 48,27 Gew.-% weiterer Aufbereitungskomponenten enthalten, wobei sich die Werte auf das gesamte Mittel beziehen und ein Fertigprodukt mit einem Schüttgewicht von 740 g/l und folgender Zusammensetzung erhalten wurde (Angaben in Gew.-%):

Seife	0,76	10
Na-C ₉₋₁₂ -Alkylbenzolsulfonat	7,49	
C ₈ -C ₁₈ -FAS	11,48	
Wasserglas	1,77	
Natriumcarbonat	1,01	
Zeolith A	19,09	15
C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkohol 3 bis 7 EO	2,39	
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol 7 EO	1,04	
Sokalan CP5®	3,58	
Tylose	0,24	
opt. Aufheller	0,21	20
Phosphonat	0,51	
NaOH, 50%	0,18	
Natriumpercarbonat	18,40	
TAED	7,00	
Salze	1,59	25
Enzym	0,93	
Parfüm	0,36	
Schauminhibitor	3,64	
Repelotex®	0,50	
Wasser	Rest	30

Sokalan CP5® ist ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer der Firma BASF

Repelotex® ist ein Terephthalsäure-Ethylenglycol-Polyethylenglycolester der Firma Rhône-Poulenc.

Bei Einspültests in handelsüblichen Einspülrinnen und bei Löseversuchen im Handwaschtest wies das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Mittel deutlich bessere Ergebnisse auf als handelsübliche Universalwaschmittel. Die Leistungen im Primärwaschvermögen und Sekundärwaschvermögen waren vergleichbar bis besser.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate durch Granulierung einer aniontensidhaltigen Mischung, die durch teilweise bis vollständige Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium in einem Mischer hergestellt wird, wobei in dem Mischer ein Feststoff oder eine Feststoffmischung vorgelegt und die aniontensidhaltige Mischung zu diesem Feststoff oder der Feststoffmischung zugegeben wird, dadurch

gekennzeichnet, daß

- a) als Feststoff ein sprühgetrocknetes, alkylbenzolsulfonat- und/oder fettalkoholsulfathaltiges Compound sowie gegebenenfalls weitere Feststoffe, die übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, vorgelegt werden und
- b) die teilweise oder vollständig neutralisierte aniontensidhaltige Mischung, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, als Granulierflüssigkeit zu dem vorgelegten Feststoff oder der Feststoffmischung hinzugegeben wird und
- c) die Granulierung so eingestellt wird, daß der Gesamtensidgehalt, bezogen auf das entstehende getrocknete Granulat, über 40 Gew.-% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung auf die Erreichung von Schüttgewichten oberhalb 700 g/l eingestellt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in b) zugegebene aniontensidhaltige Mischung eine Alkylbenzolsulfonsäure/Natronlauge/Niotensid-Mischung ist und mindestens 30 Gew.-% des Gesamt-Alkylbenzolsulfonats des Mittels durch diese aniontensidhaltige Mischung in das Verfahren eingetragen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das sprühgetrocknete Compound a) in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das entstehende Granulat, vorgelegt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffmischung zusätzlich 1 bis 40 Gew.-% eines Peroxy-Bleichmittels, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich oberhalb 0,5 Gew.-%, besonders von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% eines Persäure-Bleichmittelvorläufers, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Granulats, in der Feststoffmischung enthalten sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Bleichmittel mit einem Hüllmaterial beschichtet wurde.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7,

dadurch gekennzeichnet, daß als alleiniges Bleichmittel Natriumpercarbonat eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die aniontensidhal- 5
tige Mischung, die in Schritt b) zugegeben wird,
zusätzliche Komponenten von Wasch- und Reini-
gungsmitteln enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 10
dadurch gekennzeichnet, daß die im Mischer vor-
gelegte Feststoffmischung mehr als 15 Gew.-%,
bezogen auf das Gewicht des entstehenden Ten-
sidgranulats, eines Gerüststoffs enthält. 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß die im Mischer vor-
gelegte Feststoffmischung zusätzlich mehr als 1
Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehen-
den Granulats, eines Polycarboxylats enthält. 20
12. Tensidgranulat, erhalten nach einem der Ansprü-
che 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein
Schüttgewicht oberhalb von 700 g/l aufweist. 25
13. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend minde-
stens 50 Gew.-% eines Tensidgranulats, das nach
einem der Ansprüche 1 bis 11 erhalten wurde. 30

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 12 2476

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 93 23523 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * Seite 2, Zeile 17 - Seite 16, Zeile 34; Beispiel 1 *	1-4, 9-13	C11D11/04 C11D17/06
A	---	5, 6	
X	EP 0 438 320 A (UNILEVER PLC ET AL) * Seite 3, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 25; Beispiele 1, 7-9 *	1, 2, 9, 10, 12, 13	
A	---	11	
X	EP 0 352 135 A (UNILEVER PLC ET AL) * Seite 3, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 19; Beispiele 1, 5 *	1, 2, 9, 10, 12, 13	
A	---		
X	EP 0 555 622 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) * Seite 2, Zeile 44 - Seite 7, Zeile 16 *	12, 13	
A	---	1, 2, 9, 10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	EP 0 420 317 A (UNILEVER NV ET AL) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 45; Beispiele 1-5 *	1, 2, 9-11	C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. Apr 11 1998	Prüfer Doolan, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03/82) (P4/C03)